

Plastische Verformung von Eisen-II-Oxid

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Bernd Reppich

aus Rositz in Thüringen

Göttingen 1966



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544303_0045



Plastische Verformung von Eisen-II-Oxid

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von Bernd Reppich
aus Rositz in Thüringen
Göttingen 1966

D7

Referent: Professor Dr. P. Haasen
Korreferent: Professor Dr. R. Hilsch
Tag der mündlichen Prüfung: 12.5.66

Inhaltsverzeichnis

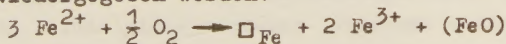
I.	Einleitung	1
II.	Experimentelle Methoden und Ergebnisse	
	(1) Probenherstellung	3
	(2) Verformungsapparaturen	7
	(3) Kriechversuche	
	3.1. Kriechversuche an Polykristallen	8
	3.2. Kriechversuche an Einkristallen	12
	(4) Dynamische Versuche	
	4.1. Dynamische Verformung von Polykristallen	12
	4.2. Dynamische Verformung von Einkristallen	14
III.	Diskussion der Ergebnisse	
	(5) Vergleich zwischen Polykristallen und Einkristallen	19
	(6) Deutung der ausgeprägten Streckgrenze	19
	(7) Vergleich zwischen statischer und dyna- mischer Verformung	25
	(8) Deutung des plastischen Fließens in fehi- geordnetem Eisen-II-Oxid	26
	Zusammenfassung	31
	Literaturverzeichnis	32
	Anhang	

I. Einleitung

Das plastische Verhalten kristalliner Oxide und Alkalihalogenide bei hohen Temperaturen ($T > T_m/2$) ist in neuerer Zeit viel untersucht worden ^{1-22, 27-28}). Es hat sich gezeigt, daß die wirksamen Versetzungsmechanismen an die Selbstdiffusion gebunden sind. Sowohl beim Klettern von Stufenversetzungen (Weertman ²³) als auch bei nichtkonservativer Bewegung von Sprüngen in Schraubenversetzungen (Mott ²⁶) sowie bei der Auflösung von Versetzungsringen (Chang ⁴) steht die Bedeutung der Leerstellendiffusion außer Zweifel. Im Fall des Nabarro-Herring-Mechanismus ²⁵) wird die Verformung ebenfalls von Leerstellenströmen getragen, die zwischen den als Quellen und Senken wirkenden Korngrenzen fließen.

Der Einfluß der Leerstellen auf die plastischen Eigenschaften läßt sich besonders gut in Verbindungen mit Fremdfehlordnung studieren ^{1, 16-18}), da sich hier hohe Leerstellenkonzentrationen in einem der beiden Teilgitter vorgeben lassen. Ein bedeutender Vorteil ergibt sich, wenn die Fremdfehlordnung über die Gasphase kontrolliert einstellbar ist. Dieser günstige Fall liegt u. a. beim Oxid des zweiwertigen Eisens vor (Wüstit). FeO kristallisiert im NaCl-Gitter. Es existiert in stöchiometrischer Zusammensetzung nicht, sondern weist innerhalb des Existenzbereiches einen Eisenunterschuß von 5 bis 15 At. % auf. Seine korrekte Formel lautet deshalb $Fe_{1-x}O$.

Es handelt sich beim $Fe_{1-x}O$ um eine Verbindung mit extrem hoher Fremdfehlordnung im Vergleich zur Eigenfehlordnung. Die Leerstellenkonzentration hängt von der Größe des Sauerstoffpartialdruckes der umgebenden Gasphase ab. Eine durch x bestimmte Zahl von Fe^{2+} -Gitterplätzen bleibt unbesetzt. Die positiven Überschußladungen sind an Eisenionen auf Gitterplätzen gebunden, welche dadurch als Fe^{3+} -Ionen auftreten. Leerstellenbildung und Valenzwechsel kann durch folgende Formel wiedergegeben werden:



Die ersten Verformungsexperimente an FeO führten Lackenzie und Birchenail ²⁷⁾ durch. Sie zeigten im Kriechversuch, daß sich FeO-Polykristalle oberhalb von 800° C plastisch verformen lassen. Nach Vagnard ²²⁾ nehmen Härte, kritische Fließspannung und stationäre Kriechgeschwindigkeit von FeO-Polykristallen mit steigender Temperatur ab. FeO verformt sich wie erwartet durch $\langle 110 \rangle$ (110)-Gleiten. Die oberhalb 700° C beobachtete Substrukturbildung wird auf Versetzungsalettern zurückgeführt.

Ziel dieser Arbeit ist es, am Beispiel des Fe_{1-x}O zu klären, welchen Einfluß Fremdfehlstellen auf das plastische Fließen bei hohen Temperaturen haben. Dazu wird Fe_{1-x}O im Stauchversuch sowohl bei konstanter Last im Kriechversuch als auch dynamisch, d.h. bei konstanter Verformungsgeschwindigkeit verformt. Beide Versuchsführungen gestatten unabhängig voneinander Aussagen über den wirksamen Versetzungsmechanismus. Es soll eine Zustandsgleichung gesucht werden, mit deren Hilfe statische und dynamische Verformung gleichermaßen beschrieben werden.

Bei der Hochtemperaturverformung verhalten sich Polykristalle oft anders als Einkristalle. Das gilt sowohl für die Zahlenwerte der Verformungskenngrößen als auch für die während der Verformung ablaufenden Prozesse. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit sowohl ein- als auch polykristalline Proben untersucht, die nach verschiedenen Verfahren hergestellt wurden und unterschiedliches kristallines Gefüge besitzen.

II. Experimentelle Methoden und Ergebnisse

(1) Probenherstellung

Über die Herstellung von FeO-Polykristallen durch Gießen ist schon früher berichtet worden ⁴¹⁾. Die hier verwendeten **Gußproben** wurden ausschließlich durch Aufschmelzen im Platin- bzw. Rhodiumtiegel in einem Mittelfrequenzofen gewonnen. Die Korngröße der Polykristalle beträgt 0,1 - 0,3 mm.

Für die Herstellung von Kristallen durch tiegelfreies Zonenziehen stand ein von Lordike ³⁰⁾ entwickelter Elektronenstrahl-Ofen zur Verfügung. Gegossene polykristalline Rohlinge von 3 - 9 mm ϕ wurden im Elektronenstrahl-Ofen stückweise zu 20 - 25 cm langen Stangen zusammengeschweißt und anschließend mit einer Geschwindigkeit von $\geq 0,5$ mm/min. zonengezogen. Als Kathode diente Wolframdraht von 0,7 mm ϕ . Das Vakuum war besser als $5 \cdot 10^{-4}$ Torr. Es entstanden Proben (Bild 1), die sich aus 5 oder mehr, oft einige cm langen, in Stabrichtung gebündelten Einkristallen zusammensetzen ("Bündelkristalle"). Diese sind etwa $\langle 100 \rangle$ -orientiert und besitzen eine charakteristische Substruktur, welche auch bei Polykristallen zuweilen auftritt. Es wird angenommen, daß diese Substruktur (Bild 2) aus Stufenversetzungen besteht, welche regelmäßig in Form von Kleinwinkelkorngrenzen angeordnet sind, die sich beim Erstarren der Schmelze bilden. Die Beobachtung von Polygonisation nach langem Glühen bei hohen Temperaturen stützt diese Annahme (Bild 2c). Die Dichte dieser Stufenversetzungen liegt bei $N \approx 10^6$ cm⁻².

Es wurde ohne Erfolg versucht, durch dieses Verfahren größere Einkristalle zu züchten. Mehrmalige Zonendurchgänge brachten keine Verbesserungen. Beim Ziehen mit Keim wuchsen schon nach einigen mm mehrere Kristalle. Die Ursache liegt offenbar am inkongruenten Erstarren und der schlechten Wärmeleitung des FeO. Letzteres führt zu einem starken radialen Temperaturgradienten in der Erstarrungsfront. Ein Nachheizer ließ sich leider nicht einbauen. Verformt wurden Einkristalle,

die aus "Bündelkristallen" von 9 mm Stangendurchmesser herausgesagt wurden.

Herr Dr. Burmeister vom Philips Zentrallabor Aachen stellte dankenswerterweise Proben zur Verfügung, die aus von uns gesinterten Rohlingen nach dem Czochralskiverfahren gezogen waren. Auch diese waren nicht ganz einkristallin. Kleinere Einkristalle wurden ausgewählt und herausgeschnitten. Sie enthalten zahlreiche Kleinwinkelkorngrenzen. Aus dem Ätzgrübchenabstand berechnet sich ein Orientierungsunterschied von etwa $0,05^\circ$ zwischen den Subkörnern.

Die Einstellung der gewünschten Leerstellenkonzentration erfolgte durch Glühen im CO/CO_2 -Gasgemisch. Geblüht wurde mindestens vier Stunden lang bei Temperaturen zwischen 1000° und 1100°C . Die Zusammensetzung des gereinigten und getrockneten Gasgemisches kontrollierte ein Infrarot-Gasanalysator. Der Zuordnung von Gaszusammensetzung und Leerstellengehalt liegen Angaben von Köhl und Engell⁴⁵⁾ zugrunde. Aus den homogenisierten Stangen wurden Proben von ungefähr 10 mm Länge mit einer Diamantsäge abgetrennt. Seiten- und Stirnflächen wurden mit Schmirgelpapier planparallel geschliffen und auf einer Polierscheibe mit 1μ -Diamantpaste poliert. Anschließend wurden

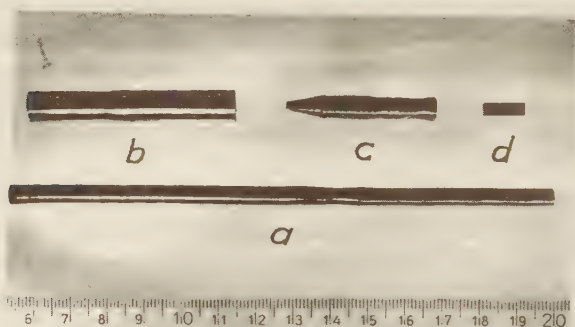
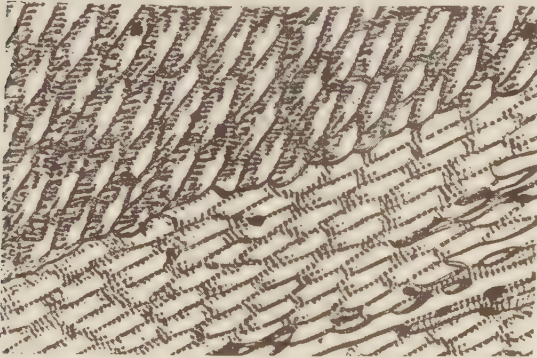


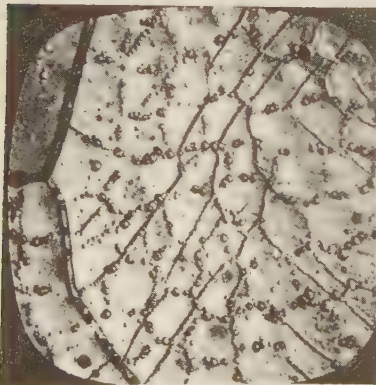
Fig. 1: FeO, hergestellt nach verschiedenen Verfahren
(a), (b) zonengezogen, (c) Czochralskiverfahren,
(d) fertige Probe



(a)



(b)



(c)

Fig. 2: Substruktur in zonengezogenem FeO
(a) Schliff $\perp$ Statachse, etwa (100)-Fläche, 100 x
(b) Schliff 30° schräg zur Statachse, 100 x
(c) Polygonisierte Substruktur nach Glühung ($T=1100^\circ \text{C}$,
6 h, $x = 0,06$), 320 x

die Proben in einer Lösung aus 9 Teilen Orthophosphorsäure und 1 Teil destilliertem Wasser bei 70°C Badtemperatur chemisch poliert ³⁴⁾. In 15 Minuten werden etwa $12 - 15\mu$ abgetragen. Um die Planparallelität der Stirnflächen nicht zu beeinträchtigen, wurden diese beim chemischen Polieren mit Lack abgedeckt.

Korngrenzen, Versetzungen und Fe_3O_4 -Ausscheidungen auf FeO werden durch 50 %ige alkoholische rauchende Salzsäure angeätzt. Die Ätzzeiten hängen vom Gefüge ab, sie liegen gewöhnlich zwischen 1 und 3 Minuten. Beim "Dekorationsverfahren" ³³⁾ benutzt man das Ausscheidungsverhalten von FeO unterhalb 570°C ^{31,35)}, um Versetzungen sichtbar zu machen. Gute Resultate lassen sich durch 15-bis 30-minütiges Auslagern bei 400°C erzielen. Zumeist haben sich schon während des Abkühlens bei der Herstellung bzw. beim Homogenisieren genügend Fe_3O_4 -Ausscheidungen gebildet, so daß zusätzliches Auslagern entfällt (Selbstdekoration).

(2) Verformungsapparaturen

Die benutzte Kriechapparatur wurde schon früher beschrieben²⁹⁾. Sie hat sich bei der Untersuchung von NaCl- und Siliziumeinkristallen gut bewährt^{14, 32)}.

Eine schematische Darstellung der dynamischen Stauchapparatur, die sich leicht in eine Zugprüfmaschine (Instron) mit Kompressionslastzelle einbauen läßt, zeigt Bild 3. Der Vorschub des beweglichen Querbalkens wird durch zwei Al_2O_3 -Stempel auf die Probe übertragen. Beide Stempel (1) sind in gekühlte Stahlschäfte eingekittet (2), die innerseits in gekühlte Stahlplatten eingeschraubt sind. Der obere Stempel mit Stahlplatte hängt an der beweglichen Traverse der Maschine. Der untere Stempel steht auf der Kompressionslastzelle. Ein beiderseits gekühltes Quarzrohr (3) hängt am oberen Stempel. Sein unteres Ende taucht in eine Ringwanne mit Diffusionspumpenöl. Der Gasraum ist damit abgedichtet. Der 2-Zonenofen ist aufklappbar und mit einer Kanthal-A 1-Wicklung versehen. Die Temperatur wird beiderseits der Probe mit Pt-PtRh-Thermoelementen gemessen. Sie läßt sich auf $\pm 2^\circ C$ konstant halten. Der Temperaturgradient am Probenort ist kleiner als $1^\circ C/cm$. Durch die Verwendung von Kompressionslastzelle und Abdichtung arbeitet die Apparatur völlig reibungslos. Sie ist "hart" gegenüber dem zu untersuchenden FeO. Eine Abschätzung für eine Versuchstemperatur von $1000^\circ C$ ergibt für die Maschine einen Modul von $E_A \approx 6 \cdot 10^4 \text{ kg mm}^{-2}$ im Vergleich zum gemessenen Modul des FeO von $E_{FeO} = 500 \text{ kg mm}^{-2}$ (Siehe Anhang).

Kriechversuche und dynamische Versuche fanden stets unter definierter CO/CO_2 -Atmosphäre statt.

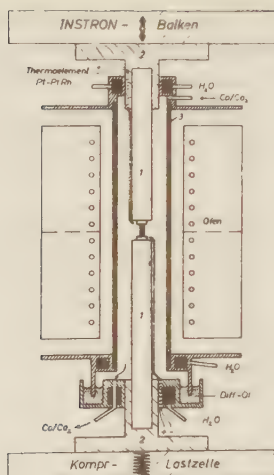


Fig. 3: Dynamische Kompressionsapparat: 1 Stempel, 2 Stahlschaft, 3 Quarzrohr, siehe Text

(3) Kriechversuche

3.1. Kriechversuche an Polykristallen

Es wurden Standard- und Wechselversuche durchgeführt (Fig. 4). Die stationäre Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ ist im Standardversuch auf $\pm 20\%$ reproduzierbar. ϵ und $\dot{\epsilon}$ sind in Bezug auf Längen- und Querschnittsänderung während der Verformung korrigiert. Die angegebenen Spannungen σ beziehen sich auf den Ausgangsquerschnitt der Probe. Wechselversuche erweitern den untersuchten Spannungs- und Temperaturbereich und ermöglichen es, mit einer einzigen Probe durch schrittweise Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur (oder der Spannung) bei fester Spannung (oder Temperatur) die Temperatur- oder Spannungsabhängigkeit zu prüfen. Zwischen den einzelnen Wechseln wird

die Probe entlastet. Nach einem Wechsel im stationären Bereich tritt kein neues Übergangskriechen auf. Bei Temperaturwechselversuchen kann beliebig zu höheren oder zu tieferen Werten hin variiert werden. Dies gilt nicht für Spannungswechsel. Wechsel zu höheren σ ergeben "korrekte" $\dot{\epsilon}$ -Werte, also solche, die auch aus Standardversuchen folgen. Wechsel zu niedrigeren hingegen ergeben zu kleine $\dot{\epsilon}$ -Werte. Erholungsgliden über mehrere Stunden bei gleicher, oder besser höherer Temperatur beseitigt diesen Effekt. Trotz stark unterschiedlichen kristallinen Gefüges, vor allem Korngröße und Kornstruktur, verhalten sich gegossene und zonengezogene Polykristalle gleich.

Die Abhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit von Spannung und Temperatur kann im untersuchten Bereich

$$\begin{aligned} 0,05 &\leq x \leq 0,11 \\ 0,2 &\leq \sigma \leq 2,1 \quad \text{kg mm}^{-2} \\ 1000^\circ &\leq T \leq 1300^\circ \text{ C} \end{aligned}$$

am besten beschrieben werden durch (Bild 5 u. 6):

$$\dot{\epsilon} = C_1(x) \sigma^m \exp(-U_{\text{eff}}/kT) \quad (3.1)$$

mit einem Spannungsexponenten m und einer effektiven Aktivierungsenergie U_{eff} von

$$m = 4,15 \pm 0,10$$

$$U_{\text{eff}} = (3,4 \pm 0,2) \text{ eV} \hat{=} (78 \pm 5) \text{ kcal/mol}$$

C_1 -Konstante, k -Boltzmannkonstante

Für festes x sind die Fehler geringer, z.B. ist $U_{\text{eff}} = (3,36 \pm 0,07) \text{ eV}$ für $x = 0,11$.

Für die Abhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit vom Leerstellengehalt x findet man die Beziehung

$$\dot{\epsilon} = C_2(T, \sigma) (1 + bx) \quad (3.2)$$

b , C_2 -Konstanten

Im Bild 7 ist $\log(\dot{\epsilon} - C_2)$ gegen $\log x$ für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Während $\dot{\epsilon}$ über den gesamten x -Bereich um den Faktor 4 ansteigt, werden Aktivierungsenergie U_{eff} und Spannungsexponent m vom Leerstellengehalt nicht beeinflusst.

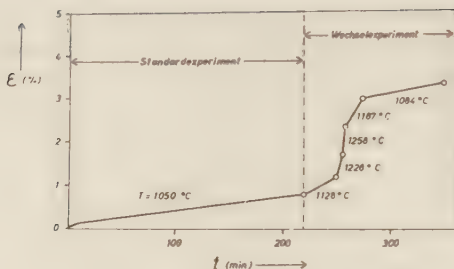


Fig. 4: Kriechkurve eines FeO-Polykristalls, links Standardversuch, rechts Wechselversuch, $\sigma = 0,25 \text{ kg/mm}^2$, $x = 0,11$, $T = 1000^\circ \text{C}$

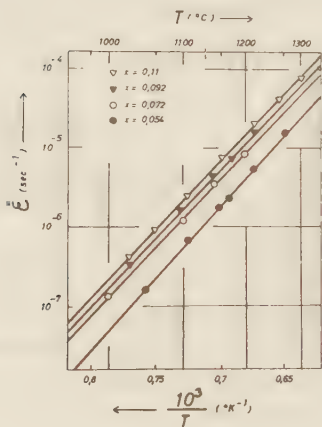


Fig. 5: Temperaturabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit für verschiedene Leerstellenkonzentrationen, bestimmt aus Wechselversuchen, $\sigma = 0,25 \text{ kg/mm}^2$, Polykristalle

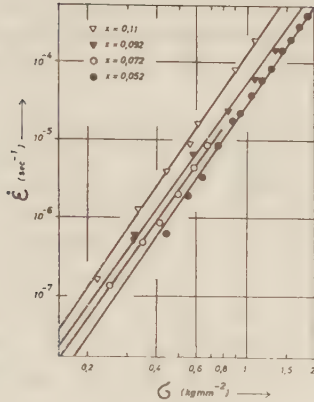


Fig. 6: Spannungsabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit, Wechselversuche, $T = 1000^{\circ} \text{C}$, Polykristalle

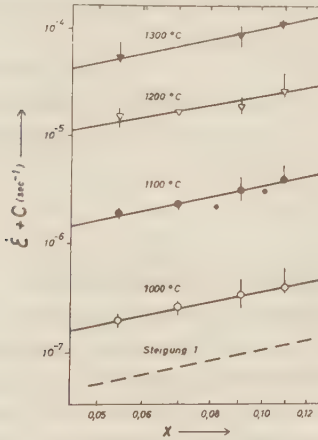


Fig. 7: Abhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit von der Leerstellenkonzentration, $\sigma = 0,25 \text{ kg mm}^{-2}$, große Punkte: Mittelwerte, kleine Punkte: Einzelmessungen, Polykristalle

Kombiniert man die Gln. (3.1) und (3.2), so folgt

$$\dot{\epsilon} = C_3 (1 + bx) \sigma^m \exp. (-U_{eff}/kT) \quad (3.3)$$

Diese Beziehung beschreibt das stationäre Kriechen von FeO-Polykristallen.

3.2. Kriechversuche an Einkristallen

Es stand nur eine geringe Zahl von Einkristallen zur Verfügung. Der größte Teil davon wurde für dynamische Versuche eingesetzt. Die an einigen wenigen Kristallen erhaltenen Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- (a) Einkristalle verformen sich wesentlich leichter als Polykristalle. Beispielsweise ist die stationäre Kriechgeschwindigkeit eines Einkristalls etwa um den Faktor 10 größer als die eines Polykristalls, der unter den gleichen Bedingungen verformt wurde ($T = 1000^\circ \text{C}$, $\sigma = 0,3 \text{ kg mm}^{-2}$, $x = 0,06$).
- (b) Einkristalle zeigen die gleiche Temperatur- und Spannungsabhängigkeit wie Polykristalle.
- (c) Auch bei hohen Verformungsgraden wurden nur jeweils zwei gleichberechtigte, konjugierte Gleitsysteme betätigt. Die x -Abhängigkeit wurde für Einkristalle nicht gemessen. Es wird aber angenommen, daß keine Unterschiede zu den Polykristallen auftreten.

Gleichung (3.3) gilt somit auch für Einkristalle und stellt die allgemeine Kriechgleichung für das stationäre Kriechen von Fe_{1-x}O dar. Wegen der höheren Duktilität der Einkristalle ist jedoch für diese die konstante C_3 größer als für Polykristalle.

(4) Dynamische Versuche

4.1. Dynamische Verformung von Polykristallen

Verfestigungskurven von FeO-Polykristallen zeigen die Fig. 3 und 9. Zur Auswertung gelangen die kritische Fließspannung σ_0 , obere und untere Streckgrenze σ_{so} und σ_{su} sowie die Steigung der elastischen Geraden $E = d\sigma/d\epsilon$. Dabei ist σ_0 bestimmt durch lineare Extrapolation des Fließbereiches auf die elastische Gerade. ϵ und $\dot{\epsilon}$ beziehen sich auf die Probenausgangslänge. Die Spannungen σ sind bezüglich Längen- und Querschnittsänderung korrigiert. Der größte Teil der Messungen erfolgte an

zonengezogenen Polykristallen. Gegossene Polykristalle zeigen das gleiche Verhalten. Aus Gründen, die in Abschn. 6 näher erläutert werden, sind alle Kristalle mit $x = 0.10$ eine Stunde bei 400°C ausgelagert worden, um reproduzierbare Werte zu erhalten.

Die kritische Fließspannung σ_0 fällt mit steigender Temperatur rasch ab (Fig. 10). Der Einfluß der Verformungsgeschwindigkeit ist geringer. Im untersuchten Bereich

$$\begin{aligned} 0,06 &\leq x \leq 0,11 \\ 650^\circ \text{C} &\leq T \leq 1100^\circ \text{C} \\ 8,33 \cdot 10^{-5} &\leq \dot{\epsilon} \leq 1 \cdot 10^{-2} \text{ sec}^{-1} \end{aligned}$$

läßt sich die T - und $\dot{\epsilon}$ -Abhängigkeit der kritischen Fließspannung am besten beschreiben durch (Fig. 11, 12):

$$\sigma_0 = C_4 \cdot \varphi(x) \dot{\epsilon}^{\frac{1}{m}} \exp (Q/kT) \quad (4.1)$$

$$C_4 = \text{Konstante}$$

$\varphi(x)$ ist eine mit x monoton schwach fallende Funktion.

Ersetzt man Q in Gl. (4.1) durch U_{eff}/m , so ist die Gleichung mit der Kriechgleichung (3.3) identisch. Die Übereinstimmung dieser beiden Beziehungen sowie der Größen U_{eff} und m für dynamische und statische Verformung werden in Abschnitt 7 näher erläutert.

Der Spannungsexponent m und die so eingeführte effektive Aktivierungsenergie betragen

$$\begin{aligned} m &= 3,70 \pm 0,06 && \text{für } x = 0,06 \\ m &= 4,1 \pm 0,2 && \text{für } x = 0,10 \\ U_{\text{eff}} &= (3,54 \pm 0,14) \text{ eV} \approx (81,5 \pm 3) \text{ kcal/mole} \end{aligned}$$

Der an σ_0 anschließende Verfestigungsbereich zeigt bis zu den gemessenen hohen ϵ (90 % natürliche Stauchung) nur einen sehr schwachen Anstieg. Da sich bei tiefen Temperaturen schon nach kleinen ϵ in den Proben Risse bilden, konnte die Temperaturabhängigkeit dieser Verfestigung nicht verfolgt werden. Nach Geschwindigkeits- und Temperaturwechselversuchen gilt (4.1) bis zu großen ϵ . Die daraus ermittelten m - und U_{eff} -Werte streuen stark. Beispielsweise ergibt sich $3,6 \leq m \leq 7$, unabhängig von der Richtung des Wechsels, im Gegensatz zu Spannungswech-

sein im Kriechversuch, die nur bei Spannungserhöhung ein "richtiges" $\dot{\epsilon}$ liefern.

Auffällig ist das Auftreten einer Streckgrenze für Fehlerrangungsgrade $x \geq 0,03$ (Fig. 13). Dem entspricht eine Inkubationsperiode im Kriechversuch, die tatsächlich beobachtet wurde (Bild 14, unten). Die relative Streckgrenzenüberhöhung $(\sigma_{s0} - \sigma_{su})/\sigma_{su}$ wird mit steigendem $\dot{\epsilon}$ und fallender Temperatur kleiner. Der Abfall $\sigma_{s0} \rightarrow \sigma_{su}$ wird zu größeren $\dot{\epsilon}$ hin verschoben. Für die untere Streckgrenze σ_{su} gilt Gl. (4.1) mit $m = 4,0$.

4.2. Dynamische Verformung von Einkristallen

Verfestigungskurven von $Fe_{1-x}O$ -Einkristallen zeigt Fig. 15. Sie wurden nicht auf Schusspannung und Abkantung umgerechnet, da keine Einfachgleitung vorliegt, sondern wie im Kriechversuch zwei konjugierte Gleitsysteme mit unbekannten Anteilen betätigt werden. Gemäß Fig. 11 und 12 wird die für Polykristalle gefundene Beziehung (4.1) auch für Einkristalle bestätigt. In beiden Darstellungen liegen die Meßwerte für die Einkristalle bei tieferen Spannungen. Die Konstante C_4 in Gl. (4.1) ist deshalb für Einkristalle kleiner als für Polykristalle.

Spannungsexponent m und Aktivierungsenergie U_{eff} ergeben sich zu

$$m = 4,4 \pm 0,7$$

$$U_{eff} = (3,7 \pm 0,45) \text{ eV} \hat{=} (35 \pm 10) \text{ kcal/Mol}$$

Da nur wenige Einkristalle zur Verfügung standen, konnte der $\sigma_0(\dot{\epsilon})$ -Zusammenhang in Gl. (4.1) nur für $x = 0,10$ und der $\sigma_0(T)$ -Zusammenhang in Gl. (4.1) nur für $x = 0,03$ überprüft werden. Aus dem gleichen Grund sind m und U_{eff} mit relativ großen Fehlern behaftet.

Die nach dem Czochralskiverfahren und die durch Zonenziehen hergestellten Einkristalle zeigen das gleiche Verhalten.

Nach Ausweis der Wechselfersuche an Einkristallen und Polykristallen besitzt die für σ_0 bestätigte Beziehung (4.1) auch Gültigkeit für alle Fließspannungen $\sigma > \sigma_0$.

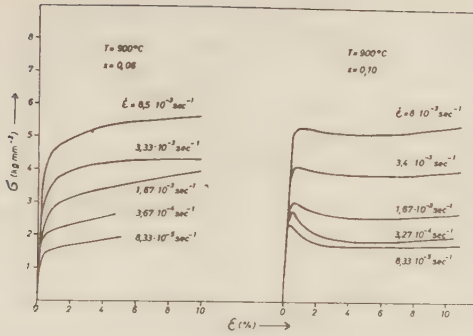


Fig. 8: Verfestigungskurven von FeO-Polykristallen für verschiedene Verformungsgeschwindigkeiten, $T = 900^\circ\text{C}$, links $x = 0,06$, rechts $x = 0,10$

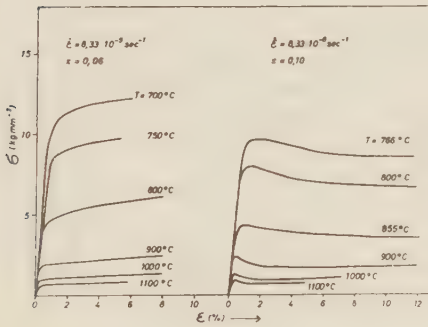


Fig. 9: Verfestigungskurven von FeO-Polykristallen für verschiedene Temperaturen, $\dot{\epsilon} = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$, links $x = 0,06$, rechts $x = 0,10$

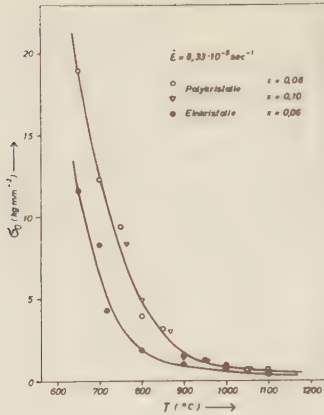


Fig. 10: Kritische Fließspannung als Funktion der Temperatur (lineare Auftragung), $\dot{\epsilon} = 8,33 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$
 obere Kurve: Polykristalle, Mittelwerte aus mehreren Einzelmessungen
 untere Kurve: Einkristalle, Einzelmessungen

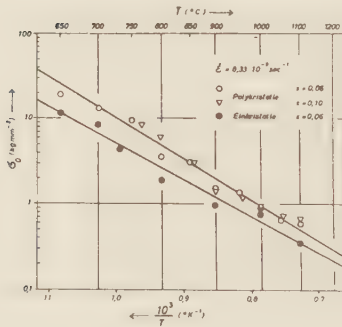


Fig. 11: Abhängigkeit der kritischen Fließspannung von der Temperatur (Arrhenius-Auftragung), $\dot{\epsilon} = 8,33 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$
 obere Kurve: Polykristalle, Mittelwerte
 untere Kurve: Einkristalle, Einzelmessungen

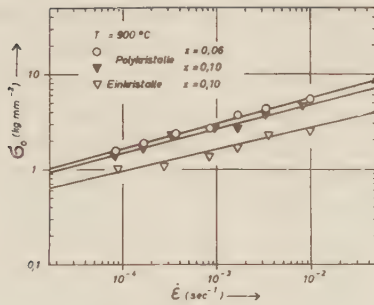


Fig. 12: Abhängigkeit der kritischen Fließspannung, von der Verformungsgeschwindigkeit, $T = 900^\circ \text{C}$, obere Kurven: Polykristalle, Mittelwerte untere Kurve: Einkristalle, Einzelwerte

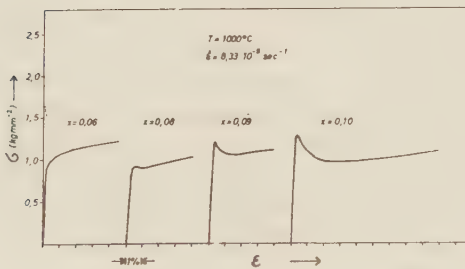


Fig. 13: Verfestigungskurven von Polykristallen für verschiedene Leerstellenkonzentrationen, $T = 1000^\circ \text{C}$, $\dot{\epsilon} = 8,33 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$

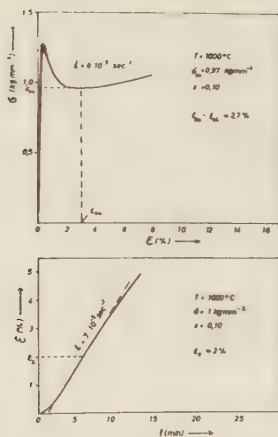


Fig. 14: Vergleich zwischen statischer und dynamischer Verformung
oben: σ - ϵ -Kurve, aufgenommen mit $\dot{\epsilon} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$,
 $T = 1000^\circ\text{C}$, $x = 0.10$
unten: Kriechkurve, $T = 1000^\circ\text{C}$, $\sigma = 1 \text{ kg/mm}^2$, $x = 0.10$,
Polykristalle

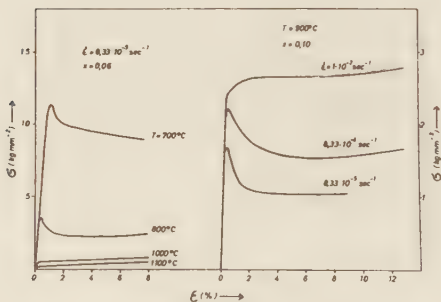


Fig. 15: Verfestigungskurven von FeO-Einkristallen für verschiedene Temperaturen (links) und Verformungsgeschwindigkeiten (rechts).

III. Diskussion der Ergebnisse

(5) Vergleich zwischen Polykristallen und Einkristallen

Verfestigungs- bzw. Kriechkurven haben für FeO-Poly- und Einkristalle die gleiche Gestalt. Es gelten ferner die gleichen Beziehungen zwischen $\dot{\epsilon}$, T , σ , x . Die Aktivierungsenergien und die Spannungssexponenten stimmen überein. Daraus kann geschlossen werden, daß in FeO-Einkristallen und Polykristallen der gleiche Verformungsprozeß abläuft. FeO-Einkristalle sind jedoch bedeutend weicher als Polykristalle. Z.B. ist bei 800°C die kritische Fließspannung von Einkristallen nur halb so groß wie die der Polykristalle. Hulse, Copley und Pask⁵⁾ fanden am MgO ebenfalls, daß $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 100 \rangle$ -orientierte Einkristalle erheblich kleinere kritische Fließspannungen haben als Polykristalle. $\langle 111 \rangle$ -orientierte Einkristalle und Polykristalle weisen hingegen das gleiche σ_0 auf.

Nach Stokes⁶⁾ sind auch NaCl-Polykristalle bei mittleren Temperaturen härter als Einkristalle. Allerdings nimmt dieser Unterschied mit steigender Temperatur ab.

Im FeO liefert Korngrenzengleitung keinen wesentlichen Beitrag. Dies zeigte u.a. der Vergleich zwischen gegossenen und zonengezogenen Polykristallen. Während die Versetzungen in Einkristallen u.U. bis zur Probenoberfläche gleiten, werden sie in Polykristallen an den Korngrenzen aufgehalten. Es kommt zur Aufstauung an den Korngrenzen, wie Schliffbilder verformter Proben zeigen. Zwar werden durch SpannungsKonzentrationen an den Korngrenzen Versetzungsquellen im Nachbarkorn angeworfen, aber insgesamt wird die Abgleitung der Polykristalle dadurch behindert. Die Aufstauungen werden durch Kletterprozesse beseitigt. Es kommt in Korngrenzennähe zu verstärkter Polygonisation und Subkornbildung (Fig. 17).

(6) Deutung der Streckgrenze

Die zu erklärende Streckgrenze besitzt folgende Eigenschaften:

- (a) Sie wird mit zunehmendem Leerstellengehalt ausgeprägter.
- (b) Ein Kristall, der nach Durchlaufen der Streckgrenze im Fließbereich entlastet wurde, zeigt bei erneuter Verformung keine Streckgrenze.

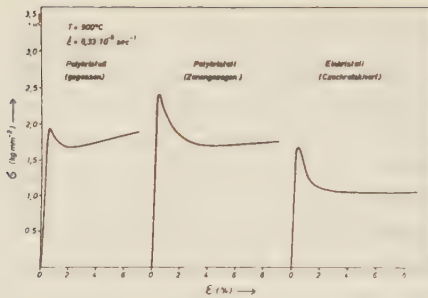


Fig. 16: Vergleich der Verfestigungskurven von Polykristallen und Einkristallen, $T = 900^{\circ}\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 8,33 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$, $x = 0,10$



Fig. 17: Schliffbild eines im Kriechversuch verformten Polykristalls, $T = 1000^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 0,5 \text{ kg mm}^{-2}$, $x = 0,054$, 900 x

- (c) Wird vor der unter b genannten erneuten Verformung eine Alterungsglühung über mehrere Stunden bei gleicher oder höherer Temperatur durchgeführt, so wird ebenfalls keine Streckgrenze beobachtet.
- (d) Wird ein unverformter Kristall kurzzeitig elastisch vorbelastet, etwa mit $\sigma_{el} \geq \sigma_{so}/4$, so zeigt sich keine Streckgrenze.
- (e) Polykristalle und Einkristalle mit hohem x unterscheiden sich hinsichtlich der Streckgrenze nicht.
- (f) Die Streckgrenzenüberhöhung wird mit steigender Temperatur größer.
- (g) Die Streckgrenzenüberhöhung wird mit steigendem $\dot{\epsilon}$ kleiner.
- (h) Der Spannungsabfall $\sigma_{so} \rightarrow \sigma_{su}$ wird für fallende Temperaturen oder größere $\dot{\epsilon}$ zu größeren Stauchungen ϵ hin verschoben.

Zur Erklärung der Streckgrenze lassen sich folgende Modelle heranziehen:

- (1) Löbrennen der Versetzungen von Fremdatomen ⁴⁰⁾ wie im Fall Eisen-Kohlenstoff. Gegen dieses Modell sprechen c, d, f, g und die Kriechversuche. Außerdem sollten bei der vorhandenen Leerstellenkonzentration von $x = 0,10$ und einer Fe^{3+} -Konzentration von $c(Fe^{3+}) = 0,20$ die vorhandenen Fremdatome keine entscheidende Rolle spielen. Gegen Löbrennen von eventuell vorhandenen Fe_3O_4 -Ausscheidungen spricht f. Ferner besteht in der Literatur Einigkeit darüber, daß bei den angewendeten Versuchstemperaturen keine Fe_3O_4 -Ausscheidungen vorhanden sind ^{35, 31)}. Es ist weiterhin unwahrscheinlich, daß die Streckgrenze durch das Löbrennen der Versetzungen von Leerstellen oder Leerstellenagglomerate verursacht wird, wie man es für abgeschreckte Metalle und Legierungen beobachtet ⁴⁴⁾. Im Widerspruch dazu stehen c, d, f, g. Leerstellenagglomeration kann bei den hohen Versuchstemperaturen ausgeschlossen werden. Außerdem zeigt die gemessene x -Abhängigkeit, daß die vorhandenen Leerstellen zur Erholung beitragen, indem sie die Kletterprozesse beschleunigen (vergl. Abschn. 8).
- (2) Versetzungsmultiplikation ^{10, 30)} wie im Falle der Halbleiter

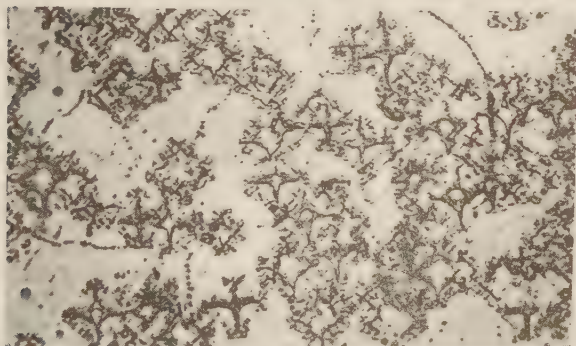
Ge, Si ³⁰⁾, des LiF ¹⁰⁾ und des Al_2O_3 ^{8, 9, 11)}. Gegen eine solche Deutung sprechen zum Teil d und e, vor allem aber f und g sowie der folgende Versuch. Unverformte Kristalle wurden vier Tage bei $1250^\circ C$ geglüht, um die Versetzungsdichte zu erniedrigen. Die Streckgrenze blieb von dieser Behandlung unbeeinflusst.

Beide Modelle können die Streckgrenze des $Fe_{1-x}O$ nicht erklären. Es kann jedoch gezeigt werden, daß die Streckgrenze mit dem Ausscheidungsverhalten des Wüstits zusammenhängt. Unterhalb der eutektischen Temperatur von $570^\circ C$ scheidet sich im Wüstit Magnetit Fe_3O_4 aus ^{31, 35)}. Diese Ausscheidung läßt sich, vor allem für Proben mit hohem Leerstellengehalt, auch bei schnellem Abkühlen nicht verhindern. Die Ausscheidungen selbst kann man durch Glühen innerhalb des Homogenitätsbereiches des Wüstits wieder in Lösung bringen. Es verbleiben aber an Stellen der kohärenten Ausscheidungen gestörte Bereiche, die von unbeweglichen Versetzungsringen berandet sind (Bild 10). Deren Zurückbleiben zeigt, daß Bildung und Auflösung der Ausscheidungen nach verschiedenen Mechanismen ablaufen. Die Gleitversetzungen durchschneiden diese Versetzungsringe. Für diesen Schneidprozeß muß zusätzliche Energie aufgebracht werden. Die Spannung steigt bis zur oberen Streckgrenze an. Durch mehrmaliges Schneiden werden offenbar die Versetzungsringe abgebaut, wobei eventuell die Diffusion von Schottkydefekten mitwirkt. Die Auflösung der Ringe erklärt den Spannungsabfall zur unteren Streckgrenze.

Folgender Versuch unterstützt diese Deutung (Bild 13): Ein unverformter Kristall wird nach Durchlaufen der Streckgrenze entlastet und anschließend in der Druckapparatur 1 h bei $700^\circ C$ geglüht. Laut Zustandsdiagramm befindet man sich oberhalb der Phasengrenze $Fe_{1-x}O-Fe_3O_4$. Da sich keine Fe_3O_4 -Ausscheidungen bilden konnten, zeigt sich im erneuten Versuch keine Streckgrenze (Kurve 1 b). Nach einer Zwischenglühung bei $800^\circ C$, also im 2-Phasengebiet $Fe_{1-x}O + Fe_3O_4$, wird die Streckgrenze schon angedeutet (1 c). Es konnte sich nur wenig Fe_3O_4 ausscheiden, demzufolge waren wenige Versetzungsringe vorhanden. Eine Glühung bei $400^\circ C$ produziert die gleiche Streckgrenze wie beim unverformten Kristall (Kurven 2 a, b). Nach Ilschner und Miltzke ³¹⁾



(a)



(b)



(c)

Fig. 13: Schliffbilder unverformter Proben

- (a) mit Fe_2O_3 -Ausscheidungen, nur chemisch poliert, nicht angeätzt, Originalvergr. 1000 x, nachvergrößert auf etwa 1570 x
- (b) die gleiche Probe auf Versetzungen angeätzt, 950 x
- (c) die gleiche Probe wie unter (a) und (b), aber nach einer Glühung (750°C , 1 h), angeätzt: am Ort der Ausscheidungen verbliebene Versetzungen, 500 x

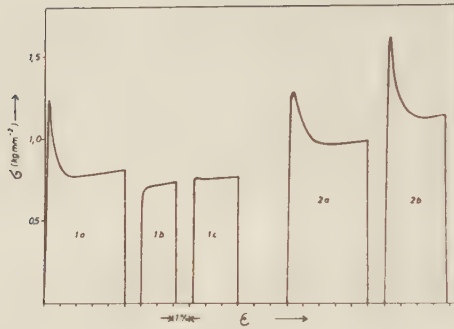


Fig. 13: Einfluß der Wärmebehandlung auf die Streckgrenze, Polykristalle

- (1) Verformung bei 1050°C , $\dot{\epsilon} = 3,33 \cdot 10^{-5} \text{sec}^{-1}$, $x=0,10$
 - (a) Standardversuch der unverformten Probe
 - (b) nach 1-stündiger Glühung bei 780°C
 - (c) nach 1-stündiger Glühung bei 600°C
- (2) Verformung bei 1005°C , $\dot{\epsilon} = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{sec}^{-1}$, $x=0,10$
 - (a) Standardversuch der unverformten Probe
 - (b) nach 1-stündiger Glühung bei 400°C

scheidet sich bei 400°C das Fe_3O_4 vollständig aus. Damit war eine maximale Zahl von Versetzungsringen zurückgeblieben.

Die Streckgrenze läßt sich nicht beliebig oft einstellen. Es gelang höchstens dreimal je Kristall. Erneute Ausscheidungsvorgänge verlangsamten sich erheblich. Man spricht von einer Stabilisierung des Wüstits. Die beobachtete Zunahme der Streckgrenze mit steigendem x ist also primär nicht von x selbst bestimmt. Vielmehr nimmt die Ausscheidungsrate mit x zu³¹⁾ und damit die Dichte der davon zurückbleibenden Versetzungsringe. Die beobachteten Eigenschaften der Streckgrenze lassen sich mit obengenannter Hypothese verstehen.

(7) Vergleich zwischen statischer und dynamischer Verformung

Nachfolgend sind die aus beiden Verformungsarten erhaltenen Spannungsexponenten m und effektiven Aktivierungsenergien für Ein- und Polykristalle zusammengestellt:

		dynam. Versuch		Kriechen
m	PK	$3,7 \pm 0,06$	$x = 0,06$	$4,15 \pm 0,10$
		$4,1 \pm 0,2$	$x = 0,10$	
	---	---	---	---
	EK	$4,43 \pm 0,14$		(wie PK)
U_{eff} (eV)	PK	$3,54 \pm 0,14$		$3,4 \pm 0,2$
	---	---	---	---
	EK	$3,71 \pm 0,45$		(wie PK)

Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen die Werte überein. Fe_{1-x}O wird mit steigendem Leerstellengehalt x plastischer. Im Kriechversuch ist dieser Effekt deutlich (Gl. 3.2). Die stationäre Kriechgeschwindigkeit nimmt linear mit x zu. Demgegenüber ist die Abnahme der kritischen Fließspannung mit x um den Faktor $1/m = 1/4$ abgeschwächt.

Ein zahlenmäßiger Vergleich von dynamischen und statischen Werten $\dot{\epsilon}$, σ_0 , T , x , C führt zur Übereinstimmung (Fig. 14).

Es liegt nahe, den durch $\dot{\epsilon}$, T , σ , x , C bestimmten Zustand durch eine "mechanische Zustandsgleichung" zu beschreiben. Für Halbleiter mit Diamantstruktur, Ge, Si, InSb, kann eine theoretisch begründete und experimentell bestätigte Gleichung dieser Art die Inkubationsperiode des Kriechens und die Streckgrenze geschlossen beschreiben ³⁶⁾.

Kriechgleichung (3.3) und dynamische Fließgleichung (4.1) gehen auseinander durch Umformen hervor. Da die Leerstellenabhängigkeit im Kriechversuch numerisch erfasst wurde, benutzen wir für die weitere Diskussion die Zustandsgleichung in der statistischen Form.

Im folgenden Abschnitt soll aus den Messergebnissen auf den Verformungsmechanismus geschlossen werden.

(6) Deutung des plastischen Fließens in ungeordnetem Eisen-II-Oxid

Die beobachtete Spannungsabhängigkeit der Form $\dot{\epsilon} \propto \sigma^4$ schließt den Mechanismus von Nabarro und Herring ²⁵⁾ aus. Dieses für feinkörnige Polykristalle bestätigte Modell verlangt eine Spannungsabhängigkeit $\dot{\epsilon} \propto \sigma^1$ und eine Korngrößenabhängigkeit der Gestalt $\dot{\epsilon} \propto 1/d^2$, d = Korndurchmesser. Die Ergebnisse an FeO stehen dazu im Widerspruch. Es liegt näher, Klettern von Versetzungen zu betrachten, d.h. durch Leerstellendiffusion bewirkte An- und Abbauvorgänge an den im Gitter endenden Halteebenen. Es sind folgende Modelle diskutiert worden:

- (1) Versetzungsklettern nach Weertman ²³⁾. Danach können Stufen-elemente des Versetzungsnetzwerkes, die in ihrer Gleitebene von Hindernissen (Ausscheidungen, selbste Versetzungen, Korngrenzen) blockiert werden, in parallele, nicht blockierte Gleitebenen klettern.
- (2) Die nichtkonservative Bewegung von Sprüngen in Schraubenversetzungen nach Mott. ²⁶⁾ Hierbei werden Leerstellen (oder Zwischengitteratome) erzeugt bzw. vernichtet, weil die Schraubenversetzungen die Sprünge mitschleppen müssen.
- (3) Die Auflösung von Versetzungsringen nach Chang ⁴⁾. Diese Versetzungsringe bilden sich durch Abschnüren dipolartig ausgezogener Schleifen an Sprüngen in Schraubenversetzungen und begrenzen den Verformungsvorgang.

(4) Ilshner ³⁷⁾ berechnete die Klettergeschwindigkeit von Stufen im Spannungsfeld bei inhomogener Sprungbildung über die Abdiffusionsrate der Leerstellen nach der Methode von Nabarro und Herring ²⁵⁾. Als linienförmige Quellen wirken Stufenversetzungen entgegengesetzten Vorzeichens.

Für das sich als Folge des dynamischen Gleichgewichts zwischen Versetzungsmultiplikation einerseits und Auflösen von Stufenversetzungspaaren andererseits einstellende stationäre Fließen folgt nach ³⁷⁾:

$$\dot{\epsilon} = C (D/kT \cdot G^3) \cdot \sigma^4 \quad (8.1)$$

$$D = D_0 \exp. (-U/kT)$$

U = Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion

G = Schubmodul

C = Konstante; sie enthält u.a. Versetzungsichte sowie Multiplikations- und Erholungskonstanten.

Während sich nach Modell (2) eine exponentielle σ -Abhängigkeit ergibt, führen die anderen Modelle für nicht zu große Spannungen auf ähnliche Ausdrücke wie (8.1).

Für Metalle ist ein derartiger Zusammenhang oft beobachtet worden ²⁴⁾, desgleichen für Oxide und Carbide. Bei grobkörnigem, polykristallinem Al_2O_3 ⁴⁾, BeO ⁴⁾, UC ⁴⁾, TiC ⁴⁾ und einkristallinem MgO ¹⁾ und Al_2O_3 ^{4, 3, 9, 11)} ist $3 \leq m \leq 7$. Für NaCl bestimmten Christy ²⁷⁾, Geguzin ⁴²⁾ und Blum ²¹⁾ $m = 4$. Dieser Befund weist darauf hin, daß Klettern von Stufenversetzungen einen grundlegenden Vorgang beim plastischen Fließen darstellt. Die genaue Anordnung der Versetzungen, z.B. Dipole, Zellwände, Aufstauungen, Polygonreihen, hat auf diesen Vorgang offenbar nur sekundären Einfluß. Das bedeutet aber andererseits, daß sich aus dem σ^4 -Gesetz allein die verschiedenen Klettermechanismen nicht unterscheiden lassen.

Für eine Deutung der Temperaturabhängigkeit ist die Aktivierungsenergie genauer zu betrachten. Aus (8.1) folgt:

$$U = U_{eff} + kT - 3kT^2 G (T)^{-1} \cdot (dG/dT) \quad (8.2)$$

Die gemessene Aktivierungsenergie U_{eff} ist hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls zu korrigieren. Die

Korrekturglieder werden im Anhang berechnet. Man erhält

$$U = (3,54 \pm 0,21) \text{ eV} \hat{=} (81,5 \pm 4,8) \text{ kcal/Mol}$$

Beim Klettern in einem Ionenkristall sollte die Diffusion des langsameren Ions geschwindigkeitsbestimmend sein. Diffusionsmessungen und Verformungsexperimente geben weder einen zwingenden Hinweis darauf, ob Kationen oder Anionen generell langsamer diffundieren, noch welcher Partner generell das Fließen bestimmt. Im Fall des NaCl ^{7, 14, 21)} hingegen ließ sich die aus Kriechexperimenten bestimmte Aktivierungsenergie der langsameren Cl-Diffusion zuordnen. Auch hier erklärten die Autoren das stationäre Kriechen durch Kletterprozesse.

Nach Himmel ³⁰⁾ beträgt die Aktivierungsenergie der Diffusion von Fe^{2+} in Fe_{1-x}O 1,3 eV im Gegensatz zum obigen Wert von 3,54 eV. Die Aktivierungsenergie der Sauerstoffdiffusion in Fe_{1-x}O ist leider nicht bekannt. In Analogie zum NaCl und MgO wird aber angenommen, daß plastisches Fließen im Fe_{1-x}O durch Anionendiffusion gesteuert wird. Die Aktivierungsenergie $U = 3,54 \text{ eV}$ wird als Aktivierungsenergie der Diffusion der Sauerstoffionen gedeutet. Sie kann um den Betrag der Sprungbildungsenergie gegenüber der Aktivierungsenergie der Sauerstoffdiffusion erhöht sein. Die Sprungbildungsenergie ist von der Größenordnung $Gb^3/10$ (G = Schubmodul, b = Burgersvektor) und ergibt sich zu etwa 0,5 eV. Doch ist dieser Wert mit einer großen Unsicherheit behaftet, da der Schubmodul G_{110} durch eine grobe Abschätzung gewonnen wurde (Siehe Anhang, Abschnitt 2).

Klettern in einem Ionenkristall mit NaCl-Struktur bedeutet Emission und Absorption von Schottkydefekten. Unter diesem Gesichtspunkt kommt die beobachtete lineare Zunahme von $\dot{\epsilon}$ mit x unerwartet. Nach der Thermodynamik sollte die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Schottkydefekten in Fe_{1-x}O von x unabhängig sein, da die Dichte der Eisenleerstellen mit x zunimmt, die der Sauerstoffleerstellen mit $1/x$ abnimmt. In der Tat ändert sich das Kriechverhalten von NaCl-Einkristallen bei starker Dotierung nur ganz gering ²¹⁾. Im Fe_{1-x}O ist aber offenbar der "Eigenvalenzwechsel" zwischen zwei- und dreiwertigen Eisenionen von Bedeutung. Man kann annehmen, daß er unter der

Wirkung der Spannung σ in unmittelbarer Nähe der kletternden Stufenversetzung zur Bildung zusätzlicher Sauerstoffleerstellen führt:



Es ist also zu trennen a) das die Grundfenlordnung x und damit die Fe^{3+} -Konzentration des gesamten Kristalls bestimmende Gleichgewicht mit der CO/CO_2 -Gaspase gemäß 3.1 b) die lokale, von den dreiwertigen Eisenionen unterstützte Bildung von Schottkydefekten an einer Versetzung, die von der Spannung σ zum Klettern gezwungen wird. Für dieses lokale Gleichgewicht (3.3) zwischen chemischer und mechanischer Energie gilt

$$c(\square_{\text{O}}) = K(T, \sigma) \cdot c(\text{Fe}^{3+})^2 = K^1(T, \sigma) \cdot x \quad (3.4)$$

$K(T, \sigma)$, $K^1(T, \sigma)$ sind von der Temperatur und der Spannung abhängige Gleichgewichtskonstanten.

Mit der x proportionalen Zunahme der Sauerstoffleerstellenkonzentration wird die Diffusionsrate der Schottkypaare erhöht. Daraus kann direkt auf beschleunigtes Klettern der Versetzungen und damit beschleunigtes Fließen der Kristalle geschlossen werden.

Den oben beschriebenen Eigenvalenzwechsel und das Klettern mit Hilfe der dabei gebildeten O_2 -Leerstellen zieht Pulliam³⁹⁾ zur Deutung von Dekorationsvorgängen im magnesiowadstit $\text{Mg}(\text{FeO})_2$ heran.

Aktivierungsenergie und Spannungsexponent von Fe_{1-x}O variieren innerhalb des Bereichs $0,05 - x - 0,11$ nicht. Hierzu im Gegensatz stehen deutliche Effekte bei MgO ¹⁾, UO_2 ¹⁶⁾ und TiO_2 ¹⁷⁾. Die Aktivierungsenergien von UO_{2+x} und TiO_{2-x} nehmen merklich mit x ab. Für MgO existiert ein ganzes Spektrum von m - und U -Werten. Eine genauere Analyse war bei MgO bisher nicht möglich, da Art und Größe der Defekte unbekannt sind. Der Einfluß der Fremdenlordnung bei dynamischer Verformung ist bis jetzt nur an Carbiden der Übergangsmetalle untersucht worden. Für TiC_{1-x} , NbC_{1-x} und IrC_{1-x} , alle mit NaCl-Gitter, fand Williams¹⁸⁾, daß Aktivierungsenergie und Spannungsexponent der kritischen Fließspannung nicht durch x beeinflusst werden, wie es für Fe_{1-x}O ebenfalls beobachtet wird. Die

kritische Fließspannung aber steigt im Gegensatz zu Fe_{1-x}O linear mit x an. Der Autor deutet dieses Ergebnis durch erhöhte Gitterreibung mit Zunahme des Kohlenstoffgehaltes.

Zusammenfassung

Einkristallines und vielkristallines Eisen-II-Oxid mit einem Kationenleerstellengehalt von 5 bis 11 at. % wurden im Stauchversuch bei Temperaturen $650^{\circ} \text{C} \leq T \leq 1500^{\circ} \text{C}$ statisch und dynamisch verformt. Stationäres Kriechen und dynamisches Fließen lassen sich beschreiben durch die Zustandsgleichung

$$\dot{\epsilon} = C (1 + bx) \sigma^m \exp(-U/kT)$$

Der Spannungsexponent ergibt sich zu $m = 4$. Die Aktivierungsenergie $U = (3,54 \pm 0,21) \text{ eV} \approx (31,5 \pm 4,3) \text{ kcal/Mol}$ wird als Aktivierungsenergie der Diffusion des Sauerstoffs gedeutet.

Die Konstante C ist für Einkristalle und Polykristalle verschieden. Einkristalle sind weicher als Polykristalle.

Eisen-II-Oxid wird mit steigendem Eisenleerstellengehalt duktiler. Es kann gezeigt werden, daß das Vorhandensein von Eisenleerstellen die Bildung von Schottkypaaren an den Versetzungen unterstützt.

Die beobachtete Streckgrenze kann nicht durch das Lötreißen der Versetzungen von Fremdatomen oder durch Versetzungsmultiplikation erklärt werden. Es werden die von teilkohärenten Fe_3O_4 -Ausscheidungen herrührenden Versetzungsringe dafür verantwortlich gemacht.

Die Ergebnisse lassen sich durch ein von der Spannung unterstütztes und durch Diffusion von Schottkydefekten bestimmtes Klettern von Stufenversetzungen quantitativ deuten.

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- (1) Cummerow, R. L.; J. Appl. Phys. 34 (1963), 374
- (2) Wygand, J. F.; J. Am. Ceram. Soc. 34 (1951), 1724
- (3) Vasilos, T., Mitchell, J.B., Spriggs, R.M.; J. Am. Ceram. Soc. 47 (1964), 203
- (4) Chang, R. ; in Klingsberg (ed.), The Physics and Chemistry of Ceramics (Gordon and Breach), New York, London (1963), p. 275
- (5) Hulse, C.O., Copley, S.M., Pask, J.A.; J. Am. Ceram. Soc. 46 (1963), 307
- (6) Stokes, R.; Office of Naval Research Proj. Nonr - 4076(00) NR - 032 -451
- (7) Christy, R.W.; Acta Met. 4 (1956), 443
- (8) Conrad, H.; J. of Metals 13 (1961), 679
- (9) Kronberg, M.C.; J. Am. Ceram. Soc. 45 (1962), 274
- (10) Gilman, J.J., Johnston, W.G.; J. Appl. Phys. 30 (1959), 129
- (11) Conrad, H., Stone, G.; Trans. AIME 233 (1965), 880
- (12) Warshaw, S.F., Norton, F.H.; J. Am. Ceram. Soc. 45 (1962), 479
- (13) Folweiler, R.C.; J. Appl. Phys. 32 (1961), 773
- (14) Ilschner, B., Reppich, B.; Phys. stat. sol. 2 (1963), 2093
- (15) Wachtman, J.B., Maxwell, L.A.; J. Am. Ceram. Soc. 27 (1954), 291
- (16) Scott, R., Hall, A.R., Williams, J.; J. Nucl. Mat. 1 (1959), 39
- (17) Hirthe, M.W., Brittain, S.O.; J. Am. Ceram. Soc. 40 (1963), 411
- (18) Williams, W.D.; J. Appl. Phys. 35 (1964), 1329
- (19) Vandervoort, R.R., Bar Moore, W.L.; J. Am. Ceram. Soc. 40 (1963), 180
- (20) Chang, J.; J. Nucl. Mat. 2 (1959), 174
- (21) Blum, W.; Dipl.-Arbeit, Universität Göttingen (1965)
- (22) Vagnard, G.; Dissertation, Paris (1965)
- (23) Weertman, J.; in Cahn R.W. (Hrsg.), "Physical Metallurgy", North-Holland Publ. Com. (1965), Amsterdam
- (24) Dorn, J. F.; (Hrsg.), Mechanical behavior of materials at elevated temperatures (1961), New York - Toronto - London

- (25) Herring, C.; J. Appl. Phys 21 (1950), 437
- (26) Mott, N.F.; Conference on Creep and Fracture of Metals
at High Temperatures (1955), p. 21 (H.M.S.O.,
London)
- (27) Lackenzie, J.P., Birchenall, C.E.; Corrosion (Houston),
13 (1957), 7836
- (28) Moreau, J., Cagnet, M.; Rev. Metallurg. 55 (1958), p.1091
- (29) Reppich, B.; Dipl.-Arbeit, Universität Göttingen (1963)
- (30) Mordike, B.L.; Z. Metallkunde. 52 (1961), 587
- (31) Ilchner, B., Mitzke, E.; Acta Met. 13 (1965), 855
- (32) Reppich, B., Haasen, P., Ilchner, B.; Acta Met. 12 (1964),
1783
- (33) Manenc, J., Vagnard, G., Bernard, J.; Compt. rend. 256
(1963), 5316
- (34) Herai, T.; These, Paris (1964)
- (35) Fischer, W.A., Hoffmann, A., Shimada, R.; Arch. Eisen-
hüttenwes. 27 (1956), 521
- (36) Haasen, P.; in "Festkörperprobleme II", Sauter, F. (Hrsg.),
Vieweg, Braunschweig (1963)
- (37) Ilchner, B.; Z. Phys. 190 (1966), 258
- (38) Himmel, L., Mehl, R.F., Birchenall, C.E.; Trans AIME 197
(1953), 827
- (39) Pulliam, G.R.; J. Am. Ceram. Soc. 46 (1963), 5, 202
- (40) Cottrell, A.H.; "Interaction of Dislocations and solute
Atoms", ASL (1964)
- (41) Ilchner, B., Reppich, B., Riecke, E.; Disc. Farad. Soc.
38 (1964), 243
- (42) Geguzin, Ia.E., Rabets, V.L., Chernyshov, A.A.; Soviet
Physics Sol. State 5 (1964), 1367
- (43) Kohl, H.K., Engell, H.J.; Arch. f. Eis.hütt.w., 34 (1963),
411
- (44) Kimura, H., Madain, R.; in "Lattice defects in quenched
metals" (1965), Academic Press Inc.,
New York

A n h a n g

(1) Der Modul der dynamischen Kompressionsapparatur

Der Modul der Apparatur E_A berechnet sich gemäß

$$E_A = \left(\frac{dP}{dl} \right)_A \cdot \frac{l_0}{F_0}$$

l_0, F_0 = Probenausgangslänge und -querschnitt

l = Stempellänge

P = Stempelbelastung

und wird im Folgenden abgeschätzt.

Im ungünstigsten Fall mögen die Stempel über die gesamte Ofenlänge auf der betrachteten Referenztemperatur von $T = 1000^\circ \text{C}$ sein. Die Belastung ist bei dieser Temperatur stets kleiner als 100 kg. Dann ergibt sich bei bekanntem $E(T)$ -Modul der Al_2O_3 -Stempel und den vorliegenden Probenabmessungen

$$E_A = 6 \cdot 10^4 \text{ kg/mm}^2 \quad (T = 1000^\circ \text{C})$$

Es gilt

$$\frac{1}{E_P} = \frac{1}{E_{\text{eff}}} + \frac{1}{E_A}$$

E_{eff} = gemessener Modul von Probe und Apparatur

E_P = Probenmodul

Der effektive Modul ergibt sich für 1000°C aus der Steigung der elastischen Geraden zu

$$E_{\text{eff}} = 500 \text{ kg/mm}^2$$

Der Beitrag der Apparatur kann offenbar vernachlässigt werden.

Die Apparatur ist hart gegenüber dem zu untersuchenden Fe_{1-x}O . Vagnard ²²⁾ benutzte für dynamische Versuche oberhalb 600°C eine Apparatur aus Stanl. Wie vermutet, erweist sich diese als weich, was ein Vergleich der E-Moduln zeigt (Fig. 27). Die angegebenen $\sigma - \epsilon$ -Kurven sind u.a. deswegen verfälscht.

(2) Korrektur der effektiven Aktivierungsenergie U_{eff}

Bei Gültigkeit der theoretisch begründeten Gleichung (3.1) folgt

$$U = U_{\text{eff}} + kT - 3kT^2 G(T)^{-1} \cdot (dG/dT)$$

$G(T)$ = Schubmodul des Fe_{1-x}O .

Zur Berechnung des zweiten Korrekturgliedes benötigt man den Schubmodul G_{110} und seine Temperaturabhängigkeit für die Versuchstemperaturen $T \geq 600^\circ \text{C}$. Beides ist nicht bekannt. Es wird eine Abschätzung angegeben.

Sind C_{11} und C_{12} die Voigt'schen elastischen Konstanten, so ist

$$G_{110} = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12})$$

Vagnard (22) berechnet ($T = 20^\circ \text{C}$):

$$C_{11} = 2,3 \cdot 10^4 \text{ kg mm}^{-2}$$

$$C_{12} = 1,5 \cdot 10^4 \text{ kg mm}^{-2}$$

Die Werte scheinen zuverlässig, denn mit $C_{44} = 4000 \text{ kg mm}^{-2}$ (28) erhält man für die in Ionenkristallen gut erfüllte Isotropiebedingung ebenfalls

$$A = (C_{11} - C_{12})/2C_{44} = 1$$

damit ist:

$$G_{110} (20^\circ \text{C}) = 4000 \text{ kg mm}^{-2}$$

Es wird die für isotrope Materialien gültige Beziehung

$$G = E/2 (1 + \nu)$$

$$(dG/dT) = (dE/dT)/2 (1 + \nu)$$

benutzt. Für die Poisson'sche Querkontraktionszahl wird $\nu = 0,3$ und für (dE/dT) der aus eigenen Messungen ermittelte Wert eingesetzt (Fig. 20). Legt man eine mittlere Versuchstemperatur von 850°C zugrunde, so erhält man für den dynamischen Versuch

$$U = U_{\text{elf}} + 0,10 \text{ eV} - (0,11 \pm 0,03) \text{ eV}.$$

Die Kriechversuche wurden für $T \geq 1000^\circ \text{C}$ durchgeführt. Für diesen Temperaturbereich läßt sich gemäß Fig. 20 (dE/dT) nicht genau angeben. Es wurde deshalb das zweite Korrekturglied für die Kriechversuche proportional zu den dynamischen Korrekturgliedern berechnet. Für eine mittlere Versuchstemperatur von 1100°C ist die Aktivierungsenergie des Kriechens zu korrigieren nach

$$U = U_{\text{erf}} + 0,12 \text{ eV} - (0,13 \pm 0,03) \text{ eV}.$$

Mit beiden Korrekturformeln folgt dann:

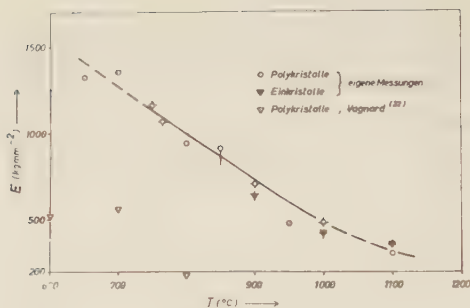


Fig. 20: E-Modul von FeO für $T \geq 600^\circ \text{C}$, $\nabla, \bigcirc$ diese Arbeit, $\triangle$ nach Vagnard (22)

		dynam. Vers.	Kriechen
U (eV)	Pk	$3,53 \pm 0,15$	$3,39 \pm 0,2$
	Ek	$3,70 \pm 0,45$	wie Pk

Im Mittel ergibt sich aus beiden Versuchsführungen eine Aktivierungsenergie

$$U = (3,54 \pm 0,21) \text{ eV} \\ \hat{=} (81,5 \pm 4,8) \text{ kcal/Mol}$$

Herrn Prof. Dr. P. Haasen danke ich für die Übertragung dieser Arbeit und sein stets gezeigtes persönliches Interesse. Für die Anleitung zu dieser Arbeit und für viele nützliche Ratschläge und Diskussionen bin ich Herrn Prof. Dr. B. Ilchner zu Dank verpflichtet, desgleichen allen anderen Mitarbeitern des Instituts für die kollegiale Zusammenarbeit.

Herr Dr. Burmeister vom Philips Zentrallabor Aachen hat freundlicherweise die nach dem Czochralskiverfahren gezogenen Kristalle bereitgestellt, und die Fa. Degussa, Frankfurt überließ die Al_2O_3 -Stempel für die dynamische Stauchapparatur. Die Fa. Fried. Krupp, Essen unterstützte die Arbeit durch ein Stipendium. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stellte die erforderlichen Geldmittel zur Verfügung.

Lebenslauf

Am 8. 5. 1938 wurde ich, Bernd Reppich, als Sohn des Chemotechnikers Fritz Reppich und seiner Ehefrau Marie Reppich in Rositz/Thüringen geboren. Ich bin mit der Ärztin Erika Reppich geb. Jähnert verheiratet und habe eine Tochter.

Nach dem Besuch der Oberschule Meuselwitz von 1952-56 begann ich 1956 an der Fakultät für Kerntechnik der Technischen Hochschule Dresden zu studieren. Mit dem Wintersemester 1958 setzte ich das Studium an der mathematisch naturwissenschaftlichen Fakultät der Georg-August-Universität Göttingen im Fach Physik fort. Die Vordiplomprüfung legte ich in Göttingen im Sommersemester 1960 ab. Die experimentelle Diplomarbeit "Kriechen von Silizium, Natriumchlorid und Wüstit bei hohen Temperaturen" fertigte ich im Institut für Metallphysik der Universität Göttingen unter Anleitung von Herrn Professor Dr. P. Haasen an und legte die Diplomprüfung im Juli 1963 ab. Seit September 1963 arbeitete ich an der Dissertation "Plastische Verformung von Eisen-II-Oxid", ebenfalls am Institut für Metallphysik unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. P. Haasen.

Offsetdruck + Fotodruck

Josef Hogl

8520 Erlangen, Brüxerstraße 9, (Nähe Röthelheimbad,) Tel. 15336

Offsetdruck + Fotodruck

- J. Hög, Erlangen, Brüxer Straße 9, (Nähe Röthelheimbad) Telefon 15336 -